

(54) NITROCELLULOSE HAVING RADIATION-SENSITIVE UNSATURATED DOUBLE BOND AND MAGNETIC COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(11) 63-135401 (A) (43) 7.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-281535 (22) 26.11.1986
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) KATSUHIKO MEGURO(1)
 (51) Int. Cl. C08B7/00, C09D5/23//C08L1/18

PURPOSE: To obtain nitrocellulose providing a magnetic recording medium which is excellent in the dispersibility of magnetic particles, the surface smoothness of coated film, durability and abrasion resistance, by introducing specified amounts of nitrate groups and radiation-sensitive unsaturated double bonds into nitrocellulose.

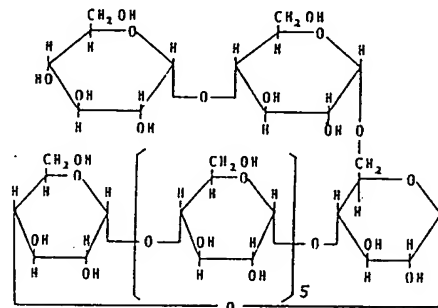
CONSTITUTION: 1~250mmol of radiation-sensitive unsaturated double bonds are introduced into nitrocellulose containing 400~760mmol of nitrate groups per 100g of the nitrocellulose to prepare the object nitrocellulose. Practical methods for the introduction of said double bond include reaction maleic anhydride with the hydroxyl group of nitrocellulose in the presence of an acid catalyst; reacting an acyl chloride of crotonic acid in the presence of pyridine; or reacting 2-(1-aziriny)ethyl acrylate. A magnetic coating composition can be obtained by mixing magnetic particles and necessary additives with said nitrocellulose as a binder.

(54) CYCLODEXTRIN COMPOSITION

(11) 63-135402 (A) (43) 7.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-280683 (22) 27.11.1986
 (71) TOKUYAMA SODA CO LTD (72) KANEHITO KAMIKAMA(1)
 (51) Int. Cl. C08B37/16

PURPOSE: To improve water solubility, by incorporating maltosyl- β -cyclodextrin with a compound selected from among digitoxin, nifedipine, flurbiprofen, isosorbide dinitrate and phenitoin.

CONSTITUTION: The title cyclodextrin composition is prepared by mixing (A) maltosyl- β -cyclodextrin of the formula with (B) a compound selected from among digitoxin, nifedipine, flurbiprofen, isosorbide dinitrate, phenitoin, progesterone and testosterone. The water solubility of the ingredient (B) is much more improved thereby than in the case where the ingredient (B) is used alone, and its solubility is further increased than in the case where it is mixed with β -cyclodextrin. Moreover, the ingredient (A) is lower than β -cyclodextrin in the action of destroying red blood corpuscle, so that the resulting composition exhibits a high safety to the blood.

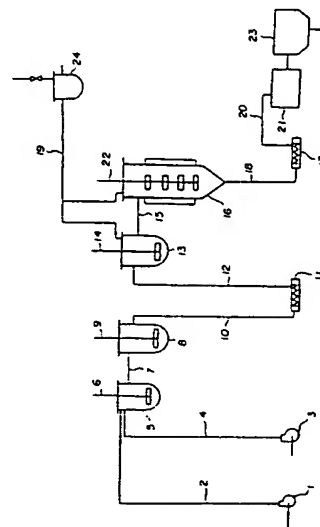


(54) CONTINUOUS COAGULATION OF POLYMER LATEX

(11) 63-135404 (A) (43) 7.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-281677 (22) 28.11.1986
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) KATSUTOSHI KAJIMURA(3)
 (51) Int. Cl. C08F6/22

PURPOSE: To obtain a powdery polymer having good particle properties continuously and easily, by performing coagulation and solidification in separate reaction vessels by each two different steps for the treatment of polymer latex produced by emulsion polymerization.

CONSTITUTION: A polymer latex such as acrylonitrile/ α -methylstyrene copolymer latex is prepared by emulsion polymerization. The resulting polymer latex 2 and a coagulant 4 (e.g. magnesium chloride) are introduced continuously into the first reaction vessel 5, and the polymer latex is coagulated by stirring with a stirrer 6. The resultant is then introduced into a coagulating vessel 8 to form a slurry of the coagulated polymer latex, which is then transferred to the second reaction vessel 13. The resultant is then compressed in a pressure device 24, and the separated polymer is solidified at a high temperature and a high pressure, then cooled in a cooling tank 16, filtered through a filter 21, dried in a dryer 23 and finally recovered as a powdery polymer.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-135404

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 F 6/22

識別記号

MFK

庁内整理番号

7167-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 重合体ラテックスの連続凝固方法

⑯ 特 願 昭61-281677

⑰ 出 願 昭61(1986)11月28日

⑱ 発 明 者	梶 村 勝 利	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	池 田 勲	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	河 村 都 三 郎	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	木 村 淳	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑲ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑳ 代 理 人	弁理士 菊 池 弘	

明 細 書

1. 発明の名称

重合体ラテックスの連続凝固方法

2. 特許請求の範囲

(1) 乳化重合法で得られた重合体ラテックスを凝固させるにあたり、該重合体ラテックスと凝固剤とを連続的に第1の反応槽に供給して凝析、凝集を行い、次いで該第1の反応槽から凝析した重合体のスラリーを連続的に取出して第2の反応槽に導き高温、高圧下で固化处理することを特徴とする重合体ラテックスの連続凝固方法。

(2) 上記固化处理時の圧力が、大気圧を超え5 kg/cm² G以下の範囲である特許請求の範囲第1項記載の重合体ラテックスの連続凝固方法。

(3) 上記固化处理時の温度が、大気圧での水の沸点以上160℃以下の範囲である特許請求の範囲第1項記載の重合体ラテックスの連続凝固方法。

(4) 上記重合体ラテックスが、アクリロニトリルと α -メチルスチレンとの共重合体ラテックスである特許請求の範囲第1項記載の重合体ラテックス

の連続凝固方法。

(5) 上記重合体ラテックスが、アクリロニトリル、 α -メチルスチレン及びフェニルマレイミドの共重合体ラテックスである特許請求の範囲第1項記載の重合体ラテックスの凝固方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は重合体ラテックスの連続凝固方法に関する。

(従来の技術)

一般に乳化重合法で製造された重合体ラテックスから、粉末状重合体を回収するにあたっては、該重合体ラテックスに凝固剤を添加し重合体ラテックスを凝固させることが必要である。

かかる重合体ラテックスの凝固は、通常100℃以下、常圧で行われているが、かかる条件で凝固を行うと、回収される粉末状重合体中での微粉発生量が多くなる傾向がある。かかる微粉は、その後の分離工程においてろ布の目詰りを起こし易くまた含水量も多いために乾燥工程での負荷が高

くなり、生産性及び操作性を著しく低下させると
いう問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

かかる問題を改善するための方法として、上記
凝固を100℃以上、加圧下で行い粉末状重合体
粒子を大きくするという方法が提案されている

(特公昭60-56726号公報)。

しかしこの方法は上記加圧操作を含みバッチ方
式であるために処理操作に多くの作業手順が加わ
りその結果生産性を更に低下させるという欠点が
ある。

(問題点を解決するための手段)

ここに本発明者等は、上述した状況に鑑み、多
数の試験研究を重ねた結果、前述の重合体ラテッ
クスの凝固操作の煩雑を解消し得る高生産性の重
合体ラテックスの連続凝固方法を見出しこの発明
に到達したのである。

即ち本発明は、乳化重合法で得られた重合体ラ
テックスを凝固させるにあたり、該重合体ラテッ
クスと凝固液とを連続的に第1の反応槽に供給し

あり、必要に応じて他の共重合可能なビニル単量
体、例えばスチレン、メタクリル酸メチル又はブ
タジエン等の単位を含む共重合体である。又使用
される凝固剤も何ら制限はなく、例えば塩化ナト
リウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、
硫酸アルミニウムなどの無機塩、硫酸、塩酸など
の無機酸が使用される。これらの凝固剤の添加量
は特に限定されることがなく、通常ラテックスの
固形分に対して約0.1~50重量%、好ましくは
約0.2~20重量%である。

凝析に限しての第1の反応槽内の温度は20~
100℃、好ましくは60~95℃の範囲である。
また反応時間は1分~2時間、好ましくは3分~
30分である。

次にこのようにして凝析した重合体スラリーを
固化処理する工程では、連続的に送られてくる重
合体スラリーを第2の反応槽に導き、高温、高圧
下で処理し、凝析した重合体をさらに固化させる
のである。この固化処理にあたっては、その温度
及び圧力を所定の範囲に設定する。好ましい温度

で凝析、凝集を行い、次いで該第1の反応槽から
凝析した重合体スラリーを連続的に取出して第2
の反応槽に導き高温、高圧下で固化処理すること
を特徴とする重合体ラテックスの連続凝固方法で
ある。

本発明を要約すると、凝析及び固化処理の2処
理工程にあり、凝析工程は乳化重合法で得たラテ
ックスを凝固液で連続的に凝析させる工程であり、
又固化処理工程は前記凝析工程で生成された重合
体スラリーをさらに固化させる工程である。

上記凝析工程においては、先づ乳化重合法で得
られたラテックスと凝固液とを第1の反応槽に連
続的に供給する。ここで使用されるラテックスは、
通常行われている方法によって製造されるもので
あり、乳化剤、開始剤及び他の重合助剤等を含む
ものである。又該ラテックスを構成する重合体と
しては、特に限定されないが、好ましくはアクリ
ロニトリル単位を含む共重合体であり、さらに好
ましくはアクリロニトリルと、 α -メチルスチレ
ン及び/又はフェニルマレイミドとの共重合体で

は、大気圧下での水の沸点以上160℃以下の範
囲であり、また圧力は、大気圧を超え5kg/cm²以
下の範囲である。上記の温度及び圧力条件を満足
しない場合には、上述した微粉発生量が低下せず
以後の分離工程でのろ布の目詰り及び乾燥工程で
の負荷の改善が得られない。

上述の固化処理工程における第2の反応槽の圧
力調整は、該第2の反応槽の前後にポンプ、例え
ばスクリュウポンプ、スネークポンプ等定流量性
のあるポンプを配設し、第2の反応槽に送気加圧す
ることにより槽内の圧力を適時コントロールしな
がら行うことができる。

本発明は上記の二つの処理工程を基本構成とす
るものであるが、これらの凝析工程及び固化処理
工程間に、第1の反応槽と類似の構造をもつ未凝
析重合体ラテックスのフリーパスを防止するため
の他の凝集槽、さらに固化処理用の第2の反応槽
の後方に更に冷却槽を付加するようにしてもよい。

このようにして凝析—固化処理工程を経たスラ
リー中の重合体は、その後常法の分離—洗滌—乾

造工程を適用し粉末状重合体として回収される。

次に本発明の一実施態様を第1図を参照しながら説明する。

重合体ラテックスはポンプ(1)でライン(2)を経て第1の反応槽(5)に送られ、一方凝固液はポンプ(3)でライン(4)を経て同様に第1の反応槽(5)に送られる。第1の反応槽(5)は攪拌機(6)を備えこれにより攪拌され、該槽中で前記供給された重合体ラテックスを凝固液で凝析させる。凝析されたラテックスはオーバフローにより、ライン(7)を経て攪拌機(9)を設けた凝集槽(8)に導かれ凝析した重合体ラテックスのスラリーを形成させる。形成されたスラリーは定量ポンプ(10)によりライン(11)及び(12)を経て第2の反応槽(13)に移送される。

この第2の反応槽(13)中では加圧装置(24)によりライン(12)を介して加圧され、上記条件の加圧及び加熱下に凝析した重合体を固化する。次に固化した重合体スラリーはオーバフローさせライン(14)を経て冷却槽(15)に移送し、冷却した後、定量ポンプ(16)の送液量調整による管圧を保持した状態で

でライン18, 20を経てろ過装置(21)及び乾燥装置(23)に順次に送られ粉末状の重合体として回収される。尚図中14, 22は他の攪拌機である。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、以下の実施例は前記図示装置を用いて行った。また下記の記載中「部」は「重量部」である。

実施例1

下記条件で実施し、粒子性状を評価した。

仕込ラテックス：アクリロニトリル20部、 α -メチルスチレン55部及びN-フェニルマレイミド15部より成る3元共重合体の33wt%固形分ラテックス、

反応率98.2%, トルエン追加1.0wt%(対ポリマー)

仕込凝固液：1.1wt% $MgSO_4$ 水溶液

仕込比：ラテックス/凝固液=0.5/1.0

供給量：ラテックス/凝固液=10.14/hr/
20.24/hr

操作条件：

	温度(℃)	圧力(kg/cm ²)	停留時間(分)
凝析/凝集	80/90	大気圧	15/20
固 化	120	1.5	25

尚攪拌機は一般的な形式でパドル翼を使用し攪拌翼回転数は200~300 r.p.mである。

得られた粒子の性状：

濾過脱水性※1	良好
脱水後の湿粉含水率※2	22.6wt%(W.B.)
嵩密度※3	0.484g/cm ³
平均粒子径※4	200 μ m

運転操作性：

本システムを組むことにより連続運転が非常に安定しスラリー固着は全く認められず、又凝集槽から固化槽へポンプを介して送られたスラリー中の粒子破砕は殆んど認められなかった。

尚上記中、粒子の性状評価は下記の方法によった。これら評価法は以下の実施例及び比較例に共

通である。

※(1)固化处理後のスラリー脱水

遠心分離器、バスケット型、バスケット径400mm

回転数 2,400 r.p.m

脱水湿粉量 1.5~2.0kg/回

脱水時間 7分

※(2)湿粉含水率測定法

赤外線水分計(Kett FD-1B)

測定条件 湿粉5gr, 90℃×15分

※(3)嵩比重測定

嵩比重測定器JIS-K-6721による

※(4)平均粒子径

テラーメッシュ篩別器により粒子径分布を測定し、50重量%の点を平均粒子径とした。

比較例1-1

下記条件にて通常の凝固法により行い同様に評価を行った。

仕込ラテックス：実施例1に同じ

仕込凝固液：4.6wt% MgO 水溶液(実施例1の4倍)

仕込比：ラテックス／凝固液 = 1/1
 供給量：ラテックス／凝固液 = 11.4ℓ/hr
 /11.4ℓ/hr

操作条件：

	温度(℃)	圧力(kg/cm ² G)	滞留時間(分)
凝析／凝集	95/99	大気圧	20/40
固 化	99	大気圧	33

得られた粒子の性状：

濾過脱水性	非常に悪い
脱水後の湿粉含水率	66wt% (W. B.)
嵩 密 度	0.311g/r/cm ³
平均粒子径	240μm

比較例 1-2

比較例 1-1 と同様に下記条件にて行い同様に評価を行った。

仕込ラテックス：アクリロニトリル 20 部、 α -メチルステレン 65 部及び N-フェニルマレイミド 15 部より成る 3 元共重合体の 33 wt% 固形物ラテックス、

生産性が大幅に低下した。

実施例 2

実施例 1 に準じて下記条件で行い、同様に評価を行った。

仕込ラテックス：アクリロニトリル 20 部、 α -メチルステレン 65 部及び N-フェニルマレイミドより成る 3 元共重合体の 33 wt% 固形物ラテックス、反応率 98.0 wt%、トルエン無添加

仕込凝固液：4.6 wt% MgSO₄ 水溶液

仕込比：ラテックス／凝固液 = 1.0/1.0

供給量：ラテックス／凝固液 = 15.2ℓ/hr
 /15.2ℓ/hr

操作条件：

	温度(℃)	圧力(kg/cm ² G)	滞留時間(分)
凝析／凝集	80/90	大気圧	15/30
固 化	110	1.5	25
	120	1.7	25
	130	1.9	25

反応率 94%、トルエン追加
 4 wt% (対ポリマー)

凝固液：14.1 wt% MgSO₄ 水溶液

仕込比：ラテックス／凝固液 = 1.0/0.5

供給量：ラテックス／凝固液 = 8.9ℓ/hr
 4.45ℓ/hr

操作条件：

	温度(℃)	圧力(kg/cm ² G)	滞留時間(分)
凝析／凝集	97/98	大気圧	40/80
固 化	98	大気圧	66

得られた粒子の性状：

濾過脱水性	悪い
脱水後の湿粉含水率	49.0 wt% (W. B.)
嵩 密 度	0.33 g/cm ³
平均粒子径	370μm

上記比較例 1-1、比較例 1-2 は通常の凝固法で処理されたものであり、ラテックスの凝固性が悪いためトルエンをラテックス中に追加し、更に凝固液の凝固剤の濃度を大幅に高くしている。しかし得られた粒子の性状は実施例 1 に比し悪く

得られた粒子の性状：

固化温度(℃)	110	120	130
濾過脱水性	不良	可	良好
脱水後の湿粉含水率 (Wt% (W. B.))	63	46	20
嵩 密 度 (g/cm ³)	0.318	0.334	0.484
平均粒子径 (μm)	300	230	360

即ち上記実施例は、耐熱性樹脂ラテックスを構成する樹脂のガラス転移温度 T_g が高くなるにしたがい凝固性が悪くなるが、この場合固化温度を高くすることによって凝固粒子性状が改善されることを示している。

実施例 3

実施例 1 に準じて下記条件で行い同様に評価を行った。

仕込ラテックス：アクリロニトリル 20 部、 α -メチルステレン 65 部及び N-フェニルマレイミド 15 部より成る 3 元共重合体の 33 wt% 固形物ラテックス、
 反応率 97.0%、トルエン追加 6

wt% (対ポリマー)

仕込凝固液: 2.3wt% MgSO_4 水溶液

仕込比: ラテックス/凝固液 = 1.0/1.0

仕込量: ラテックス/凝固液 = 22.7 l/hr
/22.7 l/hr

操作条件:

	温度(℃)	圧力(kg/cm ² G)	停留時間(分)
凝析/凝集	80/90	大気圧	10/20
固 化	100	1.5	17
	110	1.5	17
	120	1.5	17
	130	1.9	17

得られた粒子の性状:

固化温度(℃)	100	110	120	130
濾過脱水性	可	良	良好	良好
脱水後の固粉含水率(Wt%)	88.5	80	18.1	20
嵩密度(g/cm ³)	0.319	0.497	0.514	0.447
平均粒子径(μm)	290	330	340	330

上記実施例において、重合反応率の低下、トル
エンの追加により凝固性が改善されたラテックス

は固化温度の上昇と共に凝固粒子の性状が改
善され、特に固化温度120℃で良好な粒子性状のも
のが得られている。

(発明の効果)

上記説明及び実施例の記載から明らかなように、
本発明は、重合体ラテックスを凝固させるにあた
り、該重合体ラテックスと凝固液とを連続的に第
1の反応槽に供給して凝析、凝集を行い、次いで
該第1の反応槽から凝析した重合体スラリーを連
続的に取出して第2の反応槽に導き高温、高圧下
で固化処理を行うようにしたので処理操作の上述
した連続性は何等失われることがなく、しかも得
られる粒子性状が良好であるなど上記問題を解消
し得るのであり、その工業的效果は非常に大きい。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の一実施態様を説明する説明図で
ある。

5…第1の反応槽(凝固)

18…第2の反応槽(固化)。

